

JP 40327302s A
DEC 1991

Best Available Copy

<p>92-027464/04 A23 POPL 20.03.90 POLYPLASTICS KK *JO 3273-028-A 20.03.90-JP-070690 (04.12.91) C08g-69/44 Halogen-contg. aromatic polyesteramide - obtd. by polycondensation of amide cpd., di carboxylic acid, aliphatic glycol and halogen-contg. ester-forming cpd. C92-011839</p>	<p>A(5-E7, 9-A1)</p>
<p>Halogen-contg. aromatic polyesteramide, is claimed, which is obtd by polycondsn. of: (I) amide cpd. of formula (A) and/or formula (B).</p> $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{HO}-\text{R}_1-\text{N}-\text{C}-\text{A}-\text{C}-\text{N}-\text{R}_1-\text{OH} \end{array} \quad (\text{A})$ $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{R}_2-\text{O}-\text{C}-\text{A}-\text{C}-\text{N}-\text{R}_1-\text{OH} \end{array} \quad (\text{B})$ <p>A = a bivalent org. gp; R₁ = 2-10 C aliphatic or alicyclic divalent gps; and R₂ = H or 1-10 C aliphatic or aromatic gp.</p>	<p>(II) aromatic dicarboxylic acid or its ester-formable deriv.; (III) aliphatic glycol or its ester-formable deriv.. and (IV) halogen-contg. ester-formable cpd. The N content of the polyesteramide is 0.001-5 wt.% and the halogen content is 0.5-20 wt.%. USES/ADVANTAGES The material is used as covering materials for automobiles, electronic devices or electric wires. It maintains its softness after prolonged use at high temps. It also has good flame retardant properties. PREFERRED A of amide cpd. of cpds. (A) and/or (B) is 6-15 C arylene, 1-10 C alkylene or 5-12 C cycloalkylene gp. R₁ is 2-10 C alkylene or 5-12 C cycloalkylene gp.. Amide cpd. (I) is a reaction prod. of dicarboxylic acid or its deriv. with alkanolamine. (II) comprises terephthalic acid, naphthalene dicarboxylic acid, biphenylene dicarboxylic acid or a deriv. thereof. (III) comprises diol cpd. from up to 8 C aliphatic glycols J03273028-A+</p>

© 1992 DERWENT PUBLICATIONS LTD.
128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England
US Office: Derwent Inc., 1313 Dolley Madison Boulevard,
Suite 401, McLean, VA22101, USA
Unauthorized copying of this abstract not permitted

BEST AVAILABLE COPY

and derivs. thereof. (IV) comprises aromatic diol or aromatic dicarboxylic acid or deriv. thereof.

EXAMPLE

870 (pts.wt.) methyl terephthalate, 513 1,4-butanediol, 158 mol of a 2 mol. ethylene oxide addn. prod. of tetrabromobisphenol A, 1 N,N'-bis(2-hydroxyethyl)-terephthalamide, 0.7 tetrabutoxy titanium were reacted at 160°C for 30 min; 200°C-250°C for 2 hrs with stirring. After that, the pressure was reduced to 0.3 mmHg in 30 min and the reaction carried on at this pressure for 3 hrs with stirring.

The polymer obtd. had an intrinsic viscosity of 1.2, N content of 0.009 wt.% and Br content of 6.5 wt.%. It had an elongation strength of $\pm 50 \text{ Kg/cm}^2$. (10ppW171MBDwg0/0).

J03273028-A

© 1992 DERWENT PUBLICATIONS LTD.

128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England

US Office: Derwent Inc., 1313 Dolley Madison Boulevard,

Suite 401, McLean, VA22101, USA

Unauthorized copying of this abstract not permitted

BEST AVAILABLE COPY

⑫ 公開特許公報(A) 平3-273028

⑤ Int. Cl.³C 08 G 69/44
69/42

識別記号

NSR
NSN

庁内整理番号

9053-4 J
9053-4 J

④ 公開 平成3年(1991)12月4日

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全10頁)

④ 発明の名称 ハロゲン含有芳香族ポリエステルアミドおよびその製造法

② 特 願 平2-70690

② 出 願 平2(1990)3月20日

⑦ 発 明 者 原 科 初 彦 静岡県富士市宮島885-11

⑦ 出 願 人 ポリプラスチック株 大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号
式会社

⑦ 代 理 人 弁理士 古 谷 馨

明 細 書

1. 発明の名称

ハロゲン含有芳香族ポリエステルアミド
およびその製造法

2. 特許請求の範囲

- 1 [I] 一般式(A) 及び/又は(B) で示される
-
- アミド化合物



(式中 A は 2 価の有機ラジカルを示す。

R₁ は炭素数 2 ~ 10 の脂肪族あるいは脂環族 2 価ラジカルを示す。R₂ は水素あるいは炭素数 1 ~ 10 の脂肪族あるいは芳香族ラジカルを示す。)

〔II〕主として芳香族ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体

〔III〕主として脂肪族グリコール又はそのエステル形成性誘導体

〔IV〕ハロゲンを含有するエステル形成性化合物

を重縮合反応させることによって得られる窒素含有量 0.001 ~ 5 重量% 及びハロゲン含有量 0.5 ~ 30 重量% のハロゲン含有芳香族ポリエステルアミド。

2 一般式(A) 及び/又は(B) で示されるアミド化合物の A が炭素数 6 ~ 15 のアリーレン基、炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基、あるいは炭素数 5 ~ 12 のシクロアルキレン基である請求項 1 記載のハロゲン含有芳香族ポリエステルアミド。

3 一般式(A) 及び/又は(B) で示されるアミド化合物の R₁ が炭素数 2 ~ 10 のアルキレン基、あるいは炭素数 5 ~ 12 のシクロアルキレン基である請求項 1 ~ 2 の何れか 1 項記載のハロゲン含有芳香族ポリエステルアミド。

4 一般式(A) 及び/又は(B) で示されるアミド化合物〔I〕がジカルボン酸或いはその誘導体とアルカノールアミンとの反応生成物であ

る請求項1記載のハロゲン含有芳香族ポリエステルアミド。

5 [Ⅱ]の芳香族ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体がテレフタル酸又はその誘導体、イソフタル酸又はその誘導体、ナフタレンジカルボン酸又はその誘導体及びビフェニレンジカルボン酸又はその誘導体より選ばれる1種又は2種以上の二塩基酸系化合物である請求項1～4の何れか1項記載のハロゲン含有芳香族ポリエステルアミド。

6 [Ⅲ]の脂肪族グリコール又はそのエステル形成性誘導体が炭素数8以下の脂肪族グリコール又はその誘導体より選ばれる1種若しくは2種以上のジオール系化合物である請求項1～5の何れか1項記載のハロゲン含有芳香族ポリエステルアミド。

7 [Ⅳ]のハロゲンを含有するエステル形成性化合物が臭素を含有する芳香族ジオール、又は芳香族ジカルボン酸又はその誘導体である請求項1～6の何れか1項記載のハロゲン

含有芳香族ポリエステルアミド。

8 前記一般式(A)及び/又は(B)で示されるアミド化合物〔Ⅰ〕を、前記モノマー〔Ⅱ〕、〔Ⅲ〕及び〔Ⅳ〕に加え、触媒の存在下、150～300℃に加熱反応せしめてエステル化反応を行わせ、次いで減圧下に過剰のモノマー又は脱離成分を留去しつつ重縮合反応を行わせることを特徴とするハロゲン含有芳香族ポリエステルアミドの製造法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は電気・電子機器或いは自動車等の分野で機能部品又は電線等の被覆材料としての使用に適し、特に高温、長時間の使用に対し柔軟性を失わず、且つ難燃性に優れた材料に関するものである。

〔従来の技術とその課題〕

結晶性熱可塑性ポリエステル樹脂、例えばポリアルキレンテレフタレート樹脂等は機械的性質、電気的性質、その他物理的・化学的特性に

優れ、且つ加工性が良好であるがゆえにエンジニアリングプラスチックとして自動車、電気・電子部品等の広汎な用途に使用されている。しかしながら、用途の拡大、多様化に伴い、更に高度な性能や特殊性が求められることが多く、この様な特性の一つに、難燃性で且つ耐久性、特に高温雰囲気での長期的な使用に対する物性の安定性（長期耐熱性）が要求される場合が増大しつつある。

例えば、自動車業界等では、安全上の必要性から、難燃性で、高温下での長時間の使用においても物性の安定性が保持されることが要望される。

ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートは、薄肉加工性が良好で、尚且つ機械的強度（柔軟性、耐摩耗性等）、耐熱性、電気特性に優れているが、難燃性が十分でなく、従来より難燃性を与えるため各種の難燃剤、難燃助剤等を添加する提案が多数みられるが、これらの物質の添加は何れも機械的物性を阻害し、

又、高温下で長時間保持すると成形材料から滲出したり、ポリマーを分解したりして好ましくない。又、従来よりハロゲンを含有するモノマーを本発明の如くポリエステルの重縮合に用いてその分子内にハロゲンを結合させたポリマーを調製せんとする試みもなされており、斯くすれば高温下で難燃剤の滲出し等のない重合体を得られるが、このままでは高温下で長時間保持すると一般物性が急激に低下し、高温下で長期の使用に耐える材料とはいえない。

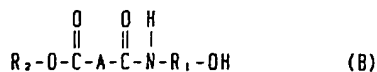
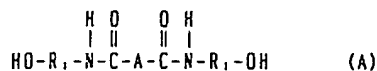
〔課題を解決するための手段〕

以上の課題に鑑み、本発明者は柔軟性が熱履歴により消失せず、難燃性で且つ機械的特性と電気的特性に優れた材料を得るべく鋭意研究した結果、分子内にハロゲンを含有し、且つ特定のアミド結合を有するユニットを導入したハロゲン含有ポリエステルアミドが本発明の目的を達成することを発見し、本発明に至った。

即ち本発明は、

〔Ⅰ〕一般式(A)及び/又は(B)で示される

アミド化合物



(式中 A は 2 価の有機ラジカルを示す。R₁ は炭素数 2～10 の脂肪族あるいは脂環族 2 価ラジカルを示す。R₂ は水素あるいは炭素数 1～10 の脂肪族あるいは芳香族ラジカルを示す。)

〔Ⅱ〕主として芳香族ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体

〔Ⅲ〕主として脂肪族グリコール又はそのエステル形成性誘導体

〔Ⅳ〕ハロゲン含有するエステル形成性化合物

を重縮合反応させることによって得られる窒素含有量 0.001～5 重量% 及びハロゲン含有量 0.5～30 重量% のハロゲン含有芳香族ポリエステルアミド及びその製造法に関するものである。

〔Ⅲ〕に対応する脂肪族 2 価ラジカルを示す。)

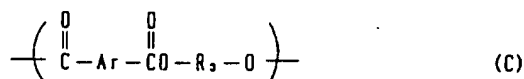
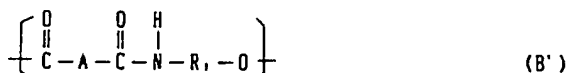
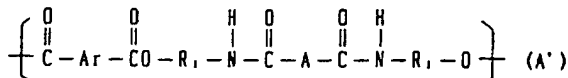
以下、本発明のハロゲン含有芳香族ポリエステルアミドの製造に用いられる構成成分について具体的に詳しく記述する。

まず末端反応性アミド誘導体〔Ⅰ〕について説明する。

(A) 及び (B) 式中で A は、2 価の有機ラジカルで、例えば炭素数 1～10 のアルキレン基、炭素数 6～15 のアリーレン基、炭素数 5～12 のシクロアルキレン基等が挙げられる。更に具体的には、アルキレン基としては、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキサメチレン、オクタメチレン、ノナメチレン、デカメチレン、ジメチルメチレン等が例示でき、アリーレン基としては、フェニレン、ナフチレン、ジフェニレン等が例示でき、シクロアルキレン基としてシクロヘキシレンが例示できる。好ましくはアリーレン基、特にフェニレン基である。

(A) 及び (B) 式中の R₁ は炭素数 2～10 の脂肪族

本発明により得られるポリエステルアミドは、下記一般式 (C) で示されるポリエステルユニットを主体とする主鎖中に、少なくとも下記一般式 (A') 及び/又は (B') で示されるアミドユニットが少量導入され、且つ更に〔Ⅳ〕に対応するハロゲン含有する 2 価の有機基(後述)が導入された構造を有する芳香族ポリエステルアミドである。



(式中、A 及び R₁ は (A) 式、(B) 式のものに対応し、Ar は〔Ⅱ〕に対応する芳香族の(例えば、炭素数 6～20 の芳香族) 2 価ラジカル、R₂ は

あるいは脂環族 2 価ラジカル等を示す。

具体的には脂肪族 2 価ラジカルとしてはエチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキサメチレン、オクタメチレン、ノナメチレン、デカメチレン、ジメチルメチレン及びそれらの置換体等が例示でき、脂環族 2 価ラジカルとしてシクロヘキシレン及びそれらの置換体等が例示できる。これらのうちでも R₁ としては、経済的な面からエチレン、プロピレンが特に好ましい。

式 (B) 中、R₂ は水素あるいは炭素数 1～10 の脂肪族 1 価のラジカルあるいは芳香族ラジカルが挙げられる。更に具体的には、脂肪族ラジカルとしてはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル等が例示でき、芳香族ラジカルとしてはフェニル基及びその誘導体等が挙げられる。

これらのうちでも、経済的な見地から、水素、メチル、エチル、フェニルが特に好ましい。

一般式 (A) で示されるジアミド化合物の具体例としては、N,N'-ビス(2-ヒドロキシエチ

ル) マロンアミド、N,N'-ビス(2-ヒドロキシエチル) コハクアミド、N,N'-ビス(2-ヒドロキシエチル) グルタルアミド、N,N'-ビス(2-ヒドロキシエチル) アジピンアミド、N,N'-ビス(2-ヒドロキシエチル) イソフタルアミド、N,N'-ビス(2-ヒドロキシエチル) テレフタルアミド、N,N'-ビス(3-ヒドロキシプロピル) マロンアミド、N,N'-ビス(3-ヒドロキシプロピル) コハクアミド、N,N'-ビス(3-ヒドロキシプロピル) グルタルアミド、N,N'-ビス(3-ヒドロキシプロピル) アジピンアミド、N,N'-ビス(3-ヒドロキシプロピル) イソフタルアミド、N,N'-ビス(3-ヒドロキシプロピル) テレフタルアミド、2,6-ビス[[(2-ヒドロキシエチル) アミノ] カルボニル] ナフタレン、2,7-ビス[[(2-ヒドロキシエチル) アミノ] カルボニル] ナフタレン、4,4'-ビス[[(2-ヒドロキシエチル) アミノ] カルボニル] ビフェニル、2,6-ビス[[(3-ヒドロキシプロピル) アミノ] カル

ボニル] アミノ] カルボニル] ブタン酸、5-[[(2-ヒドロキシエチル) アミノ] カルボニル] ペンタン酸、6-[[(2-ヒドロキシエチル) アミノ] カルボニル] ヘキサン酸、2-[[(3-ヒドロキシプロピル) アミノ] カルボニル] 酢酸、3-[[(3-ヒドロキシプロピル) アミノ] カルボニル] プロパン酸、4-[[(3-ヒドロキシプロピル) アミノ] カルボニル] ブタン酸、5-[[(3-ヒドロキシプロピル) アミノ] カルボニル] ペンタン酸、6-[[(3-ヒドロキシプロピル) アミノ] カルボニル] ヘキサン酸、4-[[(2-ヒドロキシエチル) アミノ] カルボニル] 安息香酸、3-[[(2-ヒドロキシエチル) アミノ] カルボニル] 安息香酸、4-[[(3-ヒドロキシプロピル) アミノ] カルボニル] 安息香酸、3-[[(3-ヒドロキシプロピル) アミノ] カルボニル] 安息香酸、6-[[(2-ヒドロキシエチル) アミノ] カルボニル] -2-ナフトエ酸、6-[[(3-ヒドロキシプロピル) アミノ] カル

ボニル] ナフタレン、2,7-ビス[[(3-ヒドロキシプロピル) アミノ] カルボニル] ナフタレン、4,4'-ビス[[(3-ヒドロキシプロピル) アミノ] カルボニル] ビフェニル等を挙げることができる。これらの化合物は、単独で使用しても、2種以上併用してもよい。

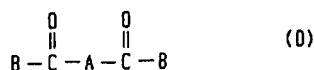
これらの化合物の内、好ましいものは、Aが芳香族基であるもの、更に好ましくはフェニル基であるものである。特に好ましくは、N,N'-ビス(2-ヒドロキシエチル) テレフタルアミド、N,N'-ビス(2-ヒドロキシエチル) イソフタルアミド、N,N'-ビス(3-ヒドロキシプロピル) テレフタルアミド、N,N'-ビス(3-ヒドロキシプロピル) イソフタルアミドである。

一般式(B) で表されるモノアミド化合物の具体例としては、2-[[(2-ヒドロキシエチル) アミノ] カルボニル] 酢酸、3-[[(2-ヒドロキシエチル) アミノ] カルボニル] プロパン酸、4-[[(2-ヒドロキシエチル)

ボニル] -2-ナフトエ酸及びそれらのアルキルエステル特にメチルエステル誘導体等を挙げることができる。

特に好ましいものは、4-[[(2-ヒドロキシエチル) アミノ] カルボニル] 安息香酸、3-[[(2-ヒドロキシエチル) アミノ] カルボニル] 安息香酸、4-[[(3-ヒドロキシプロピル) アミノ] カルボニル] 安息香酸、3-[[(3-ヒドロキシプロピル) アミノ] カルボニル] 安息香酸及びそれらのメチルエステル誘導体である。

ここで本発明の特徴的構成成分(I) である(A) 式及び(B) 式の化合物は、下記的一般式(D) で示されるジカルボン酸誘導体と一般式(E) で示されるアルカノールアミンとを反応させることによって得られ、そのモル比を選定することにより(A) あるいは(B) のみの単一アミド化合物、又は(A) と(B) との混合アミド化合物として得ることができる。



(D) 及び (E) 式における A 及び R₁ は (A) 式及び (B) 式と同等である。又、(D) 式中の B は、水酸基、塩素、アルコキシ、フェノキシ等の活性脱離基を示す。)

一般式 (D) で示される化合物の代表例としてはマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,2'-ビフェニレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニレンジカルボン酸、及びそれらの酸塩化物、それらのモノアルキルエステル特にモノメチルエステル、それらのジアルキルエステル特にジメチルエステル、及びそれらのジフェニルエステル等を挙げることができる。

一般式 (E) で表されるアルカノールアミン化

合物の代表例としては、2-アミノ-1-エタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、5-アミノ-1-ペンタノール、2-アミノ-1-プロパノール、2-アミノ-1-ブタノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノ-3-メチル-1-ブタノール、2-アミノ-1-ペンタノール、1-ジメチルアミノ-2-プロパノール、3-ジメチルアミノ-1-プロパノール、2,2-ジメチル-3-アミノプロパノール、4-アミノシクロヘキサノール等が挙げられる。

ここで (A) 式の化合物を得るか (B) 式の化合物を得るかは (D) と (E) との混合モル比によってほぼ決まる。即ち (D) と (E) との混合モル比が [(E)]/[(D)] ≥ 2 の場合、ジアミド (A) が選択的に生成する。

一方、1 < [(E)]/[(D)] < 2 の場合、ジアミド (A) とモノアミド (B) の混合物が生成する。

更に [(E)]/[(D)] ≤ 1 の場合、主として (B)

が生成する。この合成反応は無溶媒でも溶媒中で行い得、成分〔Ⅲ〕を溶媒として反応を行えば反応系全体を重縮合反応に用いることが出来便利である。

次に本発明の共重合体の芳香族ポリエステル部分を構成する成分〔Ⅱ〕及び〔Ⅲ〕について説明する。成分〔Ⅱ〕は主として芳香族ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体より成る。その代表的物質としてはテレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、又はその誘導体であり、この他、場合によっては補助的にイソフタル酸、フェニレンジカルボン酸の如きジカルボン酸又はその誘導体、アジピン酸、セバシン酸、コハク酸等のジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体、ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシナフトエ酸等の芳香族ヒドロキシカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体を使用される。

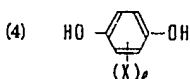
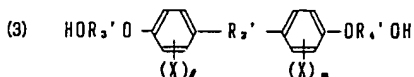
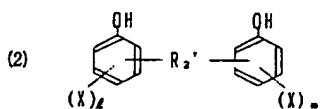
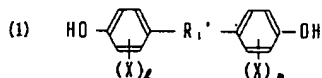
次に本発明の共重合体のポリエステル部分を構成するための成分〔Ⅲ〕は、主として脂肪族グリコール又はそのエステル形成性誘導体から

なる。その代表的物質としては C₂~C₈ の低分子量グリコールであり、例えばエチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,3-プロパンジオール、2-ブテン-1,4-ジオール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタジオール等のジオール等が挙げられる。また、これらの低分子量グリコールの他にポリアルキレンオキシドグリコールの如き高分子量グリコール、例えばポリエチレンオキシドグリコール、ポリブチレンオキシドグリコール等を併用することもできる。

また成分〔Ⅲ〕としては、更に補助的にビスフェノール A、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、芳香族ジオール基を有するホスフィン酸等の芳香族アルコール、ビスフェノール A のエチレンオキサイド 2 モル付加体、ビスフェノール A のプロピレンオキサイド 2 モル付加体等のアルキレンオキサイド付加体アルコール、グリセリン、ペンタエリスリトール等のポリヒドロキシ化合物又はそのエステル形成性誘導体等を使用する

こともできる。

次に本発明のポリエステルアミドは、ハロゲン含有するエステル形成可能な化合物〔IV〕をモノマーとして使用することにより、ハロゲンをその分子中に導入した芳香族ポリエステルアミドである。この目的に使用されるハロゲン含有化合物〔IV〕としては以下のものが例示される。ここで、ハロゲンとしては臭素が特に好ましい。

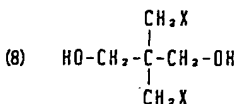
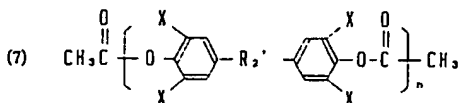
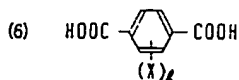
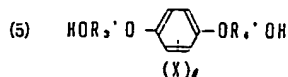


l, m : 1 乃至 4

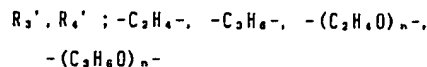
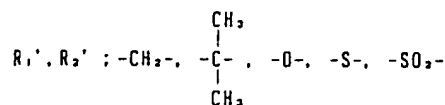
n : 1 以上の整数

を表す。

共重合体に組み込むのに好ましいハロゲン化合物は一般式(1)~(7)で示されるものであり、又、1分子中に含まれるハロゲン原子数が4又はそれ以上のものが特に好ましい。ハロゲンとして臭素を用いる場合、一般式(1)の例としては、テトラブロモビスフェノールA、テトラブロモビスフェノールスルホン、(2)の例としてはテトラブロモビスフェノールF、(3)の例としてはテトラブロモビスフェノールAのエチレンオキシド2モル付加体、テトラブロモビスフェノールAのプロピレンオキシド2モル付加体、テトラブロモビスフェノールスルホンのエチレンオキシド2モル付加体、テトラブロモビスフェノールスルホンのプロピレンオキシド2モル付加体、(4)の例としてテトラブロモヒドロキノンのエチレンオキシド2モル付加体、(5)の例としてテトラブロモヒドロキノンのエチレンオキシド2モル付加体、(6)の例



ここで



X : ハロゲン

としてテトラブロモテレフタル酸、(7)の例としてテトラブロモビスフェノールAのポリカーボネートが挙げられる。

本発明のハロゲン含有芳香族ポリエステルアミド中の窒素含有量は 0.001~5 重量%が適当であり、好ましくは 0.005~2 重量%である。この窒素含有量はモノマー全成分中の(A)及び(B)式より成る成分〔I〕の使用量を加減することによって調整することが出来る。

一般にアミド基の導入量が多い場合はしばしば生成物に着色をきたし且つ低分子量である。一方、少ない場合はそのアミド基導入による改良効果が小さい。

又、ハロゲンの含有量は 0.5~30 重量%、好ましくは 2~20 重量%である。このハロゲン含有量は成分〔IV〕の使用量を加減することによって調整することができる。0.5 重量%未満の場合は十分な難燃性が得られず、30 重量%を超えると機械的物性の低下が起こり、好ましくない。

尚、本発明のハロゲン含有芳香族ポリエステルアミドは少なくとも上記〔Ⅰ〕～〔Ⅳ〕を必須の構成成分とするものであるが、これ以外に他の成分が共重合体を構成する成分として加わることを妨げるものではない。

本発明のポリエステルアミドの製造法は従来のポリエステルの製造法に準じて行うことができる。即ち、例えばモノマーとして〔Ⅰ〕を、〔Ⅱ〕、〔Ⅲ〕及び〔Ⅳ〕へ添加混合し、触媒の存在下に約 150 から 300℃ に加熱しエステル化またはエステル交換反応等を行い、次いで減圧下に過剰モノマー又は脱離成分を留去しつつ重縮合を行うことにより、共重合体を得られる。

本発明のポリエステルアミドを製造する場合の各モノマーの割合は、成分〔Ⅳ〕のハロゲン化合物のエステル形成性官能基がアルコール系であるときは、成分〔Ⅱ〕100 モルに対し、成分〔Ⅲ〕+〔Ⅳ〕は90～300 モル、好ましくは95～250 モルである。又、成分〔Ⅳ〕のハロゲン化合物のエステル形成性官能基がカルボン酸

系であるときは、成分〔Ⅱ〕+〔Ⅳ〕100 モルに対し、成分〔Ⅲ〕は90～300 モル、好ましくは95～250 モルである。

又、本発明の特徴的成分である成分〔Ⅰ〕の割合は、成分〔Ⅱ〕100 モルに対し、0.01～30 モル、好ましくは0.04～15モルである。

使用条件によって高い酸堿指数を持つ材料が必要となる場合は、成分〔Ⅳ〕の含量を適宜決めることによって重合体中のハロゲン含有量を調節し、目的とする酸堿指数を満足するものを得ることができる。

この際、使用する触媒としてはテトラブトキシチタンのごときテトラアルコキシチタン、シュウ酸チタンカリのごときシュウ酸チタン金属塩、ジブチルスズオキシサイドあるいはジブチルスズラウレートのごときスズ化合物、酢酸亜鉛、酢酸鉛、酢酸マンガン、あるいは酢酸カルシウムのごとき酢酸金属塩、三酸化アンチモンのごときアンチモン化合物など一般にポリエステルの重縮合反応に有用な公知触媒を単独あるいは

2 種以上併用して用いればよい。

又、重縮合反応における成分〔Ⅰ〕の添加時期は任意であり、成分〔Ⅱ〕、〔Ⅲ〕及び〔Ⅳ〕のエステル化反応、エステル交換反応進行中の何れの時期でもよく、又、その後の重縮合反応が進行して、かなりの分子量のポリエステルが生成した時点でもよい。

本発明で、熔融重合あるいは溶液重合で得たポリマー（オリゴマーを含む）の分子量を高めるためには更に固相重合することが好ましい。固相重合も一般にポリエステルで行われている方法に準じて行えばよく、真空又は不活性ガス中で粒子が融着しない範囲の高温下で所要の時間処理すればよい。かくして本発明のポリエステルアミドは固有粘度0.4～3.0 の値のものとすることが出来、前述の如く優れた特性を有するものである。

又、本発明のポリマーはその使用にあたって、その目的に応じ更に所望の特性を付与するために他の熱可塑性樹脂を補助的に少量併用したり、

一般に熱可塑性樹脂に添加される公知の物質、すなわち、酸化防止剤や紫外線吸収剤等の安定剤、帯電防止剤、難燃剤、難燃助剤、染料や顔料等の着色剤、潤滑剤、離型剤、可塑剤及び結晶化促進剤、結晶核剤、無機充填剤等を重合時もしくは重合後成形前に配合した組成物として使用することも勿論可能である。

ここで用いられる他の熱可塑性樹脂としては高温において安定な熱可塑性樹脂であればいずれのものでもよい。

例えば、ポリアミド、ABS、ポリフェニレンオキシサイド、ポリアルキルアクリレート、ポリアセタール、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトン、フッ素樹脂、あるいはスチレン系、オレフィン系、塩化ビニル系、ウレタン系、エステル系、アミド系などの熱可塑性エラストマーなどを挙げることができる。

また、これらの熱可塑性樹脂は2 種以上混合して使用することもできる。

無機充填剤としては、ガラス繊維、炭素繊維、セラミック繊維、ボロン繊維、チタン酸カリウム繊維、アスベスト等の一般無機繊維状物質、炭酸カルシウム、高分散性珪酸塩、アルミナ、水酸化アルミニウム、タルク、クレー、マイカ、ガラスフレーク、ガラス粉、ガラスビーズ、石英粉、珪砂、ウォラストナイト、カーボンブラック、硫酸バリウム、焼石膏、炭化珪素、アルミナ、ボロンナイトライドや窒化珪素等の粉粒状物質、板状の無機化合物、ウィスカー等が含まれる。

これらの無機充填剤は、必要に応じ1種又は2種以上を併用混合使用でき、中でもガラス繊維はその代表的充填材であり、更に他の粉粒状、板状充填剤の併用が好ましい場合も多い。

〔実施例〕

以下に実施例をあげて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例 1

重量部を使用する以外は実施例1と全く同様の操作を行った。

得られた重合体の固有粘度は1.0を示し、窒素含有量は0.045重量%、臭素含有量は6.5重量%であった。物性を表1に示す。

実施例 3

成分〔I〕として(A)式に属するN,N'-ビス(3-ヒドロキシプロピル)テレフタルアミド5重量部を使用する以外は実施例1と全く同様の操作を行った。

得られた重合体の固有粘度は1.1を示し、窒素含有量は0.040重量%、臭素含有量は6.5重量%であった。物性を表1に示す。

実施例 4

成分〔I〕として(A)式に属するN,N'-ビス(2-ヒドロキシエチル)アジピンアミド3重量部を使用する以外は実施例1と全く同様の操作を行った。

得られた重合体の固有粘度は0.9を示し、窒素含有量は0.029重量%、臭素含有量は6.5重

成分〔II〕としてテレフタル酸ジメチル970重量部、成分〔III〕として1,4-ブタンジオール513重量部、成分〔IV〕としてテトラプロモビスフェノールAのエチレンオキサイド2モル付加体158重量部、成分〔I〕として(A)式に属するN,N'-ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタルアミド1重量部、触媒としてテトラブトキシチタン0.7重量部を、攪拌機、窒素導入管及び留出管を備えた反応器中に仕込み、窒素気流下で160℃、30分攪拌した。徐々に温度を上昇させ200℃から250℃に2時間加熱攪拌した。次いで、窒素の導入を停止した後、徐々に反応器中を減圧させ、30分後に圧力を0.3mmHgに下げ、この圧力で3時間攪拌した。

得られた重合体の固有粘度は1.2を示し、窒素含有量は0.009重量%、臭素含有量は6.5重量%であった。物性を表1に示す。

実施例 2

成分〔I〕として(A)式に属するN,N'-ビス(2-ヒドロキシエチル)イソフタルアミド5

重量%であった。物性を表1に示す。

実施例 5

成分〔I〕として(B)式に属する4-〔[(2-ヒドロキシエチル)アミノ]カルボニル]安息香酸10重量部を使用する以外は実施例1と全く同様の操作を行った。

得られた重合体の固有粘度は0.9を示し、窒素含有量は0.054重量%、臭素含有量は6.4重量%であった。物性を表1に示す。

実施例 6

成分〔I〕として(A)式に属するN,N'-ビス(2-ヒドロキシエチル)イソフタルアミド100重量部を使用する以外は実施例1と全く同様の操作を行った。

得られた重合体の固有粘度は0.8を示し、窒素含有量は0.885重量%、臭素含有量は6.2重量%であった。物性を表1に示す。

実施例 7

成分〔I〕として(A)式に属するN,N'-ビス(2-ヒドロキシエチル)イソフタルアミドと

(B)式に属する3-〔〔(2-ヒドロキシエチル)アミノ〕カルボニル〕安息香酸メチルとの混合物を使用する以外は実施例1と同様の操作を行った。

尚、本例で用いた成分〔I〕は、イソフタル酸メチル1.0モルとエタノールアミン1.5モルとの混合物3重量部を、1,4-ブタンジオール10重量部を溶媒として120℃、2時間加熱した得た反応生成物である。

得られた重合体の固有粘度は1.2を示し、窒素含有量は0.018重量%、酸素含有量は6.5重量%であった。物性を表1に示す。

実施例 8

成分〔IV〕としてテトラブロモビスフェノールスルホンのプロピレンオキサイド2モル付加体270重量部を使用する以外は実施例2と全く同様の操作を行った。

得られた重合体の固有粘度は0.9を示し、窒素含有量は0.041重量%、酸素含有量は9.5重量%であった。物性を表1に示す。

量%であった。物性を表1に示す。

比較例 1

実施例1において成分〔I〕を配合しない以外は実施例1と全く同様の操作を行った。

得られた重合体の固有粘度は1.0を示し、酸素含有量は6.5重量%であった。物性を表1に示す。

比較例 2

実施例1において成分〔IV〕を配合しない以外は実施例1と全く同様の操作を行った。

得られた重合体の固有粘度は1.2を示し、窒素含有量は0.010重量%であった。物性を表1に示す。

比較例 3

比較例2において得られた重合体87.5重量部にデカブロモジフェニルエーテル12.5重量部を加え、試験片を作成し、評価した。物性を表1に示す。

比較例 4

実施例9において成分〔I〕を配合しない以

実施例 9

成分〔II〕としてテレフタル酸ジメチル970重量部、成分〔III〕としてエチレングリコール730重量部、成分〔IV〕としてテトラブロモビスフェノールAのエチレンオキサイド2モル付加体158重量部、成分〔I〕として(A)式に属するN,N'-ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタルアミド5重量部、触媒として酢酸カルシウム1.6重量部、三酸化アンチモン0.6重量部を、攪拌機、窒素導入管及び留出管を備えた反応器中に仕込み、窒素気流下で180℃、60分攪拌した。徐々に温度を上昇させ200℃で2時間加熱攪拌した。次に220℃に温度を上げ、過剰のエチレングリコールを留出させた。次いで、徐々に280℃まで温度を上昇させるとともに窒素の導入を停止し、徐々に反応器中を減圧させ、30分後に圧力を0.3mmHgに下げ、この圧力で3時間攪拌した。

得られた重合体の固有粘度は1.3を示し、窒素含有量は0.050重量%、酸素含有量は7.2重

量は実施例9と全く同様の操作を行った。

得られた重合体の固有粘度は0.9を示し、酸素含有量は7.2重量%であった。物性を表1に示す。

尚、各実施例のポリマー成形品の物性評価に用いた測定法は以下の通りである。

i) 引張強伸度

ASTM D-638(試験片ASTM タイプIV型:厚み1mm)に準拠して、初期の強伸度、及び120℃で500時間加熱後の伸度を測定した。

ii) 酸素指数

JIS K 7201に準拠して測定した。

表 1

	使用したハロゲン含有 ポリエステルアミド			物 性			
	固有粘度	窒素含有量 (重量%)	酸素含有量 (重量%)	引張強度 (kg/cm ²)	引張伸度 (%)		酸素指数
					初期値	120℃, 500時間 加熱後	
実施例 1	1.2	0.009	6.5	560	>300	205	27
実施例 2	1.0	0.045	6.5	585	>300	286	27
実施例 3	1.1	0.040	6.5	588	>300	288	27
実施例 4	0.9	0.029	6.5	576	>300	270	27
実施例 5	0.9	0.054	6.4	578	>300	262	27
実施例 6	0.8	0.885	6.2	504	>300	274	27
実施例 7	1.2	0.018	6.5	583	>300	289	27
実施例 8	0.9	0.041	9.5	545	>300	275	28
実施例 9	1.3	0.050	7.2	427	>300	120	27
比較例 1	1.0	—	6.5	543	>300	77	27
比較例 2	1.2	0.010	—	581	225	101	22
比較例 3	—	—	—	533	79	45*	28
比較例 4	0.9	—	7.2	420	>300	82	27

*表面状態が不良で難燃剤のしみ出しが認められる

〔発明の効果〕

本発明のハロゲン含有芳香族ポリエステルアミドは、従来のポリエステル材料に比べて以下のような優れた効果を生じる。

ハロゲン化合物がコポリマーに結合している為に難燃性が高く、難燃剤の添加に見られる様な高温時のしみ出しがない。又、機械的特性、電気的特性を損ねることなく熱履歴による物性の低下が大きく改善され、尚且つ屈曲性に富み、薄肉化が可能であり、限られた空間の有効利用が飛躍的に増大する。従って、熱源廻り、輸送機器のエンジン廻り、電気製品の発熱部品廻り等の機能部品としての成形品や電線用被覆材料として有用である。

出願人代理人 古 谷 馨

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.